

Über Kondensationsprodukte der Anthranilsäure mit aromatischen Aldehyden

von

stud. chem. **Hugo Wolf.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1910.)

In mehreren Arbeiten¹ ist man ohne Erfolg bemüht gewesen, bei den monomolekularen Schiff'schen Basen Isomeriefälle zu finden, während dies bei komplizierter zusammengesetzten dimolekularen Kondensationsprodukten dieser Art möglich war.²

- Andeutungen von Isomerie beobachteten erst A. Hantzsch und Schwab³ beim Benzyliden-*p*-Toluidin. Ebenso fanden in neuester Zeit O. Anselmino,⁴ ferner Manchot und Furlong⁵ bei Kondensation von *p*-Homosalicylaldehyd mit Anilin, beziehungsweise von Salicylaldehyd mit *p*-Amidobenzoessäureäthylester Erscheinungen, die sie auf das Vorhandensein zweier isomerer Modifikationen zurückführen, wobei es sich nach dem Erachten dieser Forscher deutlich erkennen läßt, daß chemische Isomerie, nicht etwa bloß eine physikalische Polymorphie vorliegt.

Auf Anregung des Herrn Professor Dr. Goldschmiedt unternahm ich es, eine größere Zahl von Kondensationsprodukten der Anthranilsäure mit aromatischen Aldehyden dar-

¹ Berl. Ber., 25, 2020 (1892). — Ann. chim. phys. 9, 433 bis 436. Eine mir leider nicht zugänglich gewesene Dissertation (Heidelberg 1896).

² Berl. Ber., 27, 1299 (1894).

³ Berl. Ber., 34, 822 (1901).

⁴ Berl. Ber., 38, 3989 (1905), und 40, 3465 (1907).

⁵ Berl. Ber., 42, 3030 und 4383 (1909).

zustellen und insbesondere auf das Auftreten von Erscheinungen zu achten, die auf die Existenz zweier Isomeren zurückzuführen wären. Trotz sorgfältigster Arbeitsweise gelang es mir jedoch nur in zwei Fällen, derartige Beobachtungen zu machen, und zwar bei den »Anilen«, welche Salicylaldehyd und *p*-Oxybenzaldehyd mit Anthranilsäure bilden. Bei dem isomeren »Anil« des *m*-Oxybenzaldehyds zeigte sich keine Andeutung von Isomerie. Es hat demnach den Anschein, daß das Vorhandensein und die Stellung der Hydroxylgruppe im Aldehyd für das Auftreten von Isomerie von entscheidendem Einfluß ist.

Die beiden Fälle sind jedoch wesentlich verschieden. Die Anilcarbonsäure aus *p*-Oxybenzaldehyd tritt in zwei Modifikationen auf, von denen die eine gelb, die andere rot gefärbt ist. Doch ist die Trennung der beiden undurchführbar, da die primär auftretende rot gefärbte Modifikation sich sofort in die gelbe — als die stabilere — umlagert. Bei jener des Salicylaldehyds hingegen ist die gelbe die unbeständigere, die sich erst nach längerer Zeit in die rote — als die stabilere — umlagert. In diesem Falle ist eine vollständige Trennung der beiden Modifikationen durchführbar gewesen.

Doch auch kleine Änderungen im Moleküle der Base genügen, wie schon Manchot und Furlong bewiesen haben, um die Bedingungen zum Auftreten von Isomeren im ungünstigen Sinne zu verschieben. Während Manchot und Furlong bei der Kondensation der *p*-Amidobenzoesäure mit Salicylaldehyd nur andeutungsweise Isomerieerscheinungen wahrnehmen konnten, lassen sich die Isomeren der Kondensationsprodukte der Anthranilsäure mit diesem Aldehyd leicht isolieren.

Die Farbe der von mir dargestellten Kondensationsprodukte ist vorherrschend gelb mit Ausnahme der Anilcarbonsäuren aus Dimethylamidobenzaldehyd und Protocatechualdehyd, die rot gefärbt sind, sowie der Anilcarbonsäuren aus Anisaldehyd und *o*-Nitrobenzaldehyd, die sich an der Luft leicht röten, welche Wahrnehmung bei dem Anil aus Kresotinsäure und *o*-Nitrobenzaldehyd auch Puxeddu¹ gemacht hat.

¹ Gazz. chem. it., Bd. 38 und 39 (1909).

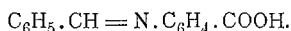
Als Säuren sind die erhaltenen Produkte in verdünnten Alkalien leicht löslich, durch konzentrierte jedoch sowie durch Mineralsäuren und auch beim Erhitzen mit Wasser werden sie zersetzt.

Experimenteller Teil.

Es wurden folgende Aldehyde mit der Anthranilsäure kondensiert: Benzaldehyd, *p*-Toluylaldehyd, *o*-, *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd, Salicylaldehyd, Methylsalicylaldehyd, *m*- und *p*-Oxybenzaldehyd, Anisaldehyd, Dimethylaminobenzaldehyd, Protocatechualdehyd, Vanillin, Piperonal und Zimtaldehyd.

Die Darstellungsweise war in allen Fällen die gleiche. In eine konzentrierte alkoholische Lösung von Aldehyd wurde eine konzentrierte alkoholische Lösung der äquivalenten Menge Säure gebracht. In einzelnen Fällen fand die Kondensation sofort in der Kälte statt, wie beim Anisaldehyd, Dimethylaminobenzaldehyd und Zimtaldehyd. In den übrigen Fällen wurde etwa eine Stunde unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erwärmt.

1. Benzalanthranilsäure



Nach etwa einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war die Reaktion beendet. Beim Erkalten krystallisierten schwach gelbgefärbte Nadelchen aus, die, nach dem Waschen mit Äther, den konstanten Schmelzpunkt 128° zeigten. Die Synthese gelingt auch beim innigen Verreiben beider Komponenten in einer Reibschale.

Der Körper ist in der Kälte sehr leicht löslich in Eisessig, etwas schwerer in Aceton und Chloroform; beim Erwärmen leicht löslich in Amylalkohol, Alkohol und Äther, schwerer in Benzol, Toluol und Xylol.

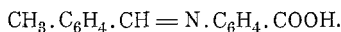
Elementaranalyse und Titration ergaben folgende Werte:

- I. 0·1940 g gaben 0·5315 g CO_2 und 0·0890 g H_2O .
- II. 0·1985 g gaben $12 \cdot 2 \text{ cm}^3$ N bei 22° und 746 mm.
- III. 0·1590 g Substanz brauchen $7 \cdot 2 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ n. NaOH.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{14}H_{11}O_2N$
C	74·69	—	—	74·70
H	5·10	—	—	4·90
N	—	6·8	—	6·20
Mol. Gew. .	—	—	221	225

2. *p*-Tolylidenanthranilsäure



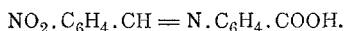
Dieses Produkt wurde durch Erwärmen der alkoholischen Lösung der beiden Komponenten erhalten. Beim Erkalten krystallisierten zitronengelbe, unter dem Mikroskope rechtwinklig begrenzt erscheinende Plättchen aus, die, aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 154° zeigten. Sie lösen sich in der Kälte in Chloroform, beim Erwärmen leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Toluol, Xylol, Eisessig und Amylalkohol, schwerer in Aceton.

- I. 0·2005 g gaben 0·5546 g CO_2 und 0·0971 g H_2O .
 II. 0·1470 g gaben 8 cm^3 N bei 23° und 748 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{13}H_{13}O_2N$
C	75·44	—	75·30
H	5·38	—	5·34
N	—	6·09	5·90

3. *o*-Nitrobenzalanthranilsäure



Gelbe Nadeln, die in reinem Zustande den Schmelzpunkt 172° zeigen und nach längerem Stehen an der Luft sich leicht röten.

Die Anilsäure wird bereits in der Kälte durch Chloroform und Aceton, in der Wärme leicht durch Alkohol, Amylalkohol, Eisessig und Äther, schwerer durch Benzol, Xylol und Toluol gelöst.

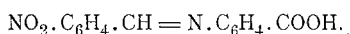
I. 0·2468 g gaben 0·5630 g CO₂ und 0·0852 g H₂O.

II. 0·1493 g gaben 14 cm³ N bei 18° und 750 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₁₄ H ₁₀ O ₄ N ₂
	I	II	
C	62·21	—	62·20
H	3·70	—	3·83
N	—	10·71	10·40

4. *p*-Nitrobenzalanthranilsäure



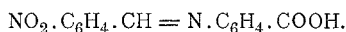
Nach etwa einstündigem Erwärmen der Komponenten in alkoholischer Lösung erhält man hellgelbe mikroskopische Blättchen, die, mit kaltem Benzol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert, bei 162° schmelzen. Sie sind leicht löslich in warmem Alkohol, Amylalkohol, Aceton, Eisessig, Chloroform, schwerer in Äther, Benzol, Toluol und Xylol.

0·2348 g gaben 21·5 cm³ N bei 20° und 743·8 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₁₄ H ₁₀ O ₄ N ₂
N	10·30		10·40

5. *m*-Nitrobenzalanthranilsäure



Hellgelbe Nadeln, die, aus Benzol mehrmals umkrystallisiert, bei 206° schmelzen.

Das Produkt ist in der Wärme leicht löslich in Alkohol, Amylalkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform, schwerer in Äther, Benzol, Toluol und Xylol.

I. 0·1055 g gaben 0·2403 g CO₂ und 0·0380 g H₂O.

II. 0·2150 g gaben 19·6 cm³ N bei 20° und 743 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ O ₄ N ₂
	I	II	
C	62·20	—	62·20
H	4·00	—	3·70
N	—	10·12	10·40

6. *o*-Oxybenzalanthranilsäure



Diese Anilsäure existiert, wie schon im allgemeinen Teil hervorgehoben, in zwei verschiedenen Formen: einer gelben und einer roten.

Mischt man alkoholische Lösungen beider Komponenten, erhitzt zum Sieden und bringt durch rasches Abkühlen zum Krystallisieren, so scheiden sich gelbe Krystalle aus, die allmählich eine rote Färbung annehmen.

Man erhält hingegen sofort rote Krystalle, wenn man eine alkoholische Lösung des Kondensationsproduktes langsam auskrystallisieren läßt.

Die gelbe Modifikation besteht aus kleinen, dünnen Platten, die im auffallenden Lichte unter dem Mikroskope farblos erscheinen. Die rote Modifikation krystallisiert in dicken Prismen, die im auffallenden Lichte unter dem Mikroskope hellgelbe Färbung aufweisen.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes der gelben Modifikation wurde ein Teil der roten Substanz, die den konstanten Schmelzpunkt 200° zeigte, in den gelbgefärbten Körper auf die weiter unten beschriebene Weise umgewandelt. Bei den in demselben Bad gleichzeitig vorgenommenen Schmelzpunktbestimmungen kann man folgende Beobachtung machen: Zwischen 125° und 130° verfärbt sich der gelbe Körper derart, daß zwischen ihm und dem roten kaum ein Unterschied wahrnehmbar ist. Doch liegt sein Schmelzpunkt bei 193° , während der andere erst bei 200° schmilzt.

Farbe, Krystallhabitus wie Schmelzpunkt sind somit verschieden, Zusammensetzung dagegen gleich, da durch Elementaranalyse folgende Werte ermittelt wurden:

Gelbe Krystalle.

- I. 0.2321 g gaben 0.5933 g CO_2 und $0.0981 \text{ g H}_2\text{O}$.
 II. 0.1146 g gaben $6.3 \text{ cm}^3 \text{ N}$ bei 22° und 735 mm .

In 100 Teilen:	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$
	I	II	
C	69.71	—	69.70
H	4.70	—	4.60
N	—	6.08	5.80

Rote Krystalle.

- I. 0·3433 g gaben 0·8760 g CO₂ und 0·1436 g H₂O.
 II. 0·1339 g gaben 7 cm³ N bei 20° und 745 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ O ₃ N
	I	II	
C	69·59	—	69·70
H	4·64	—	4·60
N	—	5·95	5·80

Es erhebt sich nun die Frage, ob es sich wirklich um die der Theorie nach zu erwartende chemische Isomerie handelt. Für letztere Annahme sprechen wohl folgende Beobachtungen, die ich bei Versuchen machen konnte, die experimentell den von Manchot und Furlong angestellten analog waren. Die beiden Modifikationen sind ineinander überführbar. Zu diesem Zwecke muß nur einer der beiden Faktoren, Zeit und Temperatur, von denen der Gleichgewichtszustand zwischen ihnen in der Lösung abhängig ist, nach der einen oder der anderen Richtung hin geändert werden. Werden die roten Krystalle in Amylalkohol gelöst und die Lösung längere Zeit zum Sieden erhitzt und dann rasch abgekühlt, so scheiden sich zunächst nur gelbgefärbte Krystalle ab. Bringt man nun diese durch Erwärmen in Lösung, erhitzt die Lösung längere Zeit auf die Siedetemperatur und läßt langsam auskrystallisieren, so treten rote Krystalle auf. Läßt man die ausgeschiedenen gelben Krystalle in der Mutterlauge längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen, so zeigen sich schon etwa nach drei Stunden vereinzelte rote Punkte und nach längerem Stehen (24 bis 28 Stunden) haben sich beinahe alle in die roten Krystalle umgewandelt.

Sowohl bei dieser Anilsäure wie bei der *p*-Oxybenzalanthranilsäure, bei der man ebenfalls zur Annahme von Isomerie berechtigt sein dürfte, wurden diese Umwandlungen nie bei trockenen Präparaten, sondern nur dann beobachtet, wenn die Körper in Berührung mit dem Lösungsmittel waren; die Umwandlung wird durch Belichtung oder Erwärmung nicht bewirkt.

Die Anilsäuren sind leicht löslich in warmem Alkohol, Amylalkohol, Eisessig, Aceton, fast unlöslich in Äther, Benzol,

Toluol, Xylol und Chloroform, ohne daß bei dem qualitativen Versuche ein Unterschied der Löslichkeit der beiden Modifikationen hätte konstatiert werden können.

7. *p*-Oxybenzalanthranilsäure



Äquivalente Mengen der beiden Komponenten wurden in ätherischer Lösung gemischt. Nach einiger Zeit entstanden rote Krystalle, die sich jedoch in kurzer Zeit größtenteils in gelbe umgewandelt hatten. Wenn man diese gelben Krystalle in warmem Alkohol löst und sofort die Lösung durch eine Kältemischung abkühlt, so entstehen rote Krystalle, die zu warzenförmigen Drusen gruppiert sind, sich jedoch sofort, wie nur die Temperatur ein wenig steigt (Herausnehmen aus der Kältemischung), in die gelbe Modifikation (gelbe Nadeln) umlagern. Schmelzpunkt 224° .

Die beiden Modifikationen weisen eine verschiedene Löslichkeit in Äther auf. Schüttelt man Mischkrystalle mit diesem Lösungsmittel auf, so lösen sich die gelben Krystalle, während der Rückstand aus roten Krystallen besteht.

Die rote Modifikation ist bei dieser Anilsäure die schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur nicht mehr beständige.

Infolge der Unmöglichkeit einer scharfen Trennung und im Hinblick auf die Analogie mit dem vorher beschriebenen Falle wurden die quantitativen Bestimmungen lediglich von der gelben Modifikation gemacht. Sie lieferten folgende Resultate:

- I. $0 \cdot 1765 \text{ g}$ gaben $0 \cdot 4528 \text{ g}$ CO_2 und $0 \cdot 0722 \text{ g}$ H_2O .
 II. $0 \cdot 2640 \text{ g}$ gaben $15 \cdot 2 \text{ cm}^3$ N bei 17° und 740 mm .

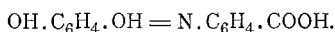
In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$
C	69·97	—	69·70
H	4·54	—	4·60
N	—	5·73	5·80

Die Substanzen lösen sich in der Kälte schwer, beim Erwärmen leicht in Alkohol, Amylalkohol, Eisessig, Aceton,

sie sind fast unlöslich in Benzol, Toluol, Xylol und Chloroform.

8. *m*-Oxybenzalanthranilsäure



Da sowohl bei der Anilsäure aus Salicylaldehyd wie aus *p*-Oxybenzaldehyd Isomerie festgestellt werden konnte, so war es von Interesse, auch diesen Aldehyd daraufhin zu untersuchen. Die Synthese wurde unter denselben Bedingungen wie bei den beiden vorher beschriebenen Fällen bewerkstelligt und bald rasche, bald langsame Krystallisation herbeigeführt; es schied sich stets ein gelb gefärbter Körper ab. Auch die angestellten Umwandlungsversuche waren von keinem Erfolg begleitet.

Die prismatischen Kryställchen sind gelb und schmelzen bei 182°. Sie sind löslich in warmem Alkohol, Amylalkohol, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Benzol, Toluol und Xylol.

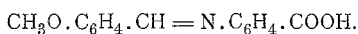
I. 0·1520 *g* gaben 8·4 *cm*³ N bei 25° und 749 *mm*.

II. 0·3240 *g* brauchten 7·3 *cm*³ $\frac{1}{10}$ n. NaOH.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$
	I	II	
N	6·15	—	5·80
Mol. Gew.	—	225	241

9. *o*-Methoxybenzalanthranilsäure



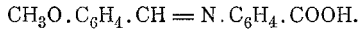
Gelbe Nadeln, die, aus Benzol mehrmals umkrystallisiert, bei 128° schmelzen.

Die Anilsäure löst sich in der Kälte in Chloroform und Aceton, in der Wärme in Benzol, Toluol, Xylol, Alkohol, Amylalkohol und Eisessig, sehr schwer in Äther.

0·1420 g gaben 0·1295 g AgJ.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{13}O_3N$
OCH ₃	12·04	12·15

10. *p*-Methoxybenzalanthranilsäure



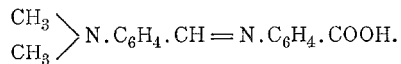
Die Kondensation geht bereits in der Kälte vor sich. Doch wurde die alkoholische Lösung der Komponenten, um eine größere Ausbeute zu erzielen, eine Stunde am Wasserbade unter Rückflußkühlung erwärmt. Beim Erkalten krystallisierten gelbe, rechtwinklig begrenzte, flache Platten aus. Stets bildete sich am Rand der Schale eine dunkelbraune Schmiere, die beim Eintrocknen rot, mit Lösungsmittel übergossen, wieder gelb wurde. Die gelben Krystalle röten sich bei längerem Liegen an der Luft, wobei ein deutlicher Geruch nach dem Aldehyd auftritt. Schmelzpunkt 142°.

Die Anilsäure ist in der Kälte löslich in Chloroform und Aceton, in der Wärme leicht in Benzol, Xylol, Toluol, Alkohol, Amylalkohol und Eisessig, schwer in Äther.

0·1575 g gaben 0·1440 g AgJ.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{13}O_3N$
OCH ₃	12·06	12·15

11. Dimethylaminobenzalanthranilsäure



Die Reaktion verläuft bereits in der Kälte. Es bilden sich rote Spieße von derselben charakteristischen ziegelroten Farbe, wie das Kondensationsprodukt dieses Aldehyds mit Benzidin. Schmelzpunkt 214°.

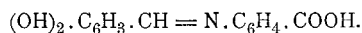
Sie werden in der Wärme leicht gelöst durch Alkohol, Amylalkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig, Toluol und Xylol, schwer durch Benzol und Äther.

- I. 0·1920 g gaben 0·5090 g CO₂ und 0·1030 g H₂O.
 II. 0·1270 g gaben 12·2 cm³ N bei 27° und 744 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₁₆ H ₁₆ O ₂ N ₂
	I	II	
C	72·30	—	72·39
H	5·96	—	6·00
N	—	10·31	10·44

12. 3-4-Dioxybenzalanthranilsäure



Warzenförmige, rote, glitzernde Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol sich bei 226° unter Schwärzung zersetzen.

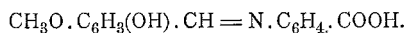
Der Körper ist löslich in warmem Alkohol, Amylalkohol und Eisessig, sehr schwer löslich in warmem Benzol, Xylol, Toluol, Chloroform, Aceton und Äther.

- I. 0·3225 g gaben 0·7764 g CO₂ und 0·0188 g H₂O.
 II. 0·2778 g gaben 14·1 cm³ N bei 23° und 737 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ O ₄ N
	I	II	
C	65·66	—	65·37
H	4·47	—	4·28
N	—	5·60	5·40

13. (3)-Methoxy-(4)-Oxybenzalanthranilsäure



Beim Erkalten der alkoholischen Lösung der beiden Komponenten erhält man feine zitronengelbe Nadelchen, die unter dem Mikroskope Längsriefen zeigen. Der Schmelzpunkt liegt bei 164°.

Sie lösen sich leicht in warmem Äther, Alkohol, Aceton, Amylalkohol und Eisessig, schwer in warmem Chloroform, fast unlöslich in warmem Benzol, Xylol und Toluol.

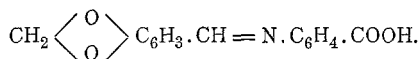
I. 0·2117 *g* gaben 0·5055 *g* CO₂ und 0·0110 *g* H₂O.

II. 0·3127 *g* gaben 14·5 *cm*³ N bei 24° und 736 *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₁₅ H ₁₃ O ₄ N
	I	II	
C	64·90	—	65·22
H	4·65	—	4·71
N	—	5·09	5·14

14. Methylenäther der (3, 4)-Dioxybenzalanthranilsäure



Hellgelbe mikroskopische Blättchen, rechtwinklig begrenzt, die bei 188° schmelzen.

Das Produkt ist leicht löslich in warmem Alkohol, Äther, Amylalkohol, Aceton, Eisessig und Chloroform, schwer in warmem Benzol, Toluol und Xylol.

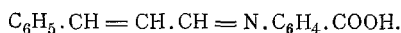
I. 0·2185 *g* gaben 0·5345 CO₂ und 0·0755 *g* H₂O.

II. 0·2170 *g* gaben 10·5 *cm*³ N bei 23° und 739 *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₁₃ H ₁₁ O ₄ N
	I	II	
C	66·72	—	66·90
H	3·84	—	4·09
N	—	5·45	5·02

15. Cinnamylidenanthranilsäure



Beim Mischen äquivalenter Mengen von Zimtaldehyd und Anthranilsäure in alkoholischer Lösung fällt sofort ein

gelber, anscheinend amorpher Niederschlag aus. Wird dieser rasch trocken gesaugt, so entsteht stets an der Oberfläche eine Rotfärbung. Erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigester und Toluol erhält man gelbe Krystalle, die bei 156° schmelzen. Erwärmt man die Substanz auf 100° , so färbt sie sich an der Oberfläche rot und starker Geruch nach Zimtaldehyd macht sich bemerkbar.

Die Anilsäure löst sich leicht in warmem Alkohol, Äther, Essigester, Amylalkohol, Aceton, Eisessig, Benzol, Toluol und Xylol, schwer in Chloroform.

I. $0\cdot1840\text{ g}$ gaben $0\cdot5154\text{ g CO}_2$ und $0\cdot900\text{ g H}_2\text{O}$.

II. $0\cdot1335\text{ g}$ gaben $7\cdot5\text{ cm}^3\text{ N}$ bei 28° und 742 mm .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$
	I	II	
C	76·39	—	76·49
H	5·43	—	5·17
N	—	5·98	5·55

Auf Anregung des Herrn Professor Dr. Goldschmiedt haben eine Reihe seiner Schüler¹ die Verdrängung von Atomgruppen einer genauen Untersuchung unterworfen, bei denen ein Stickstoffatom doppelt an ein Kohlenstoffatom gebunden ist.

So unternahm ich es, bei den von mir dargestellten Körpern die Gruppe $=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$ durch den Phenylhydrazinrest zu ersetzen. Die Reaktion gelang bei allen Versuchen. Erhitzt man die alkoholische Lösung der Anilcarbon-säuren mit der äquivalenten Menge reinen Phenylhydrazins, so erhält man nach etwa halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade in beinahe quantitativer Ausbeute die entsprechenden Hydrazone, die nach ihrer Reinigung als solche nach den in der Literatur angegebenen Eigenschaften identifiziert wurden.

¹ Monatshefte für Chemie, 23, 907 (1902); 25, 597 (1904); 26, 335 (1905); 27, 839 (1906); 30, 29 (1909); 31, 87 (1910).

Bei der Ausführung dieser Arbeit hat mir mein hochverehrter Lehrer, Herr Professor Dr. Guido Goldschmiedt, unter dessen Leitung ich die Untersuchungen durchgeführt habe, seine ausgezeichnete Unterstützung in Rat und Tat in vollstem Maße angedeihen lassen, wofür ich ihm hiemit meinen innigsten Dank sage.
